

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 61-023706  
(43) Date of publication of application : 01.02.1986

(51) Int.Cl.

B22F 7/04  
B22F 3/22  
H01M 4/80

(21) Application number : 59-143769  
(22) Date of filing : 11.07.1984

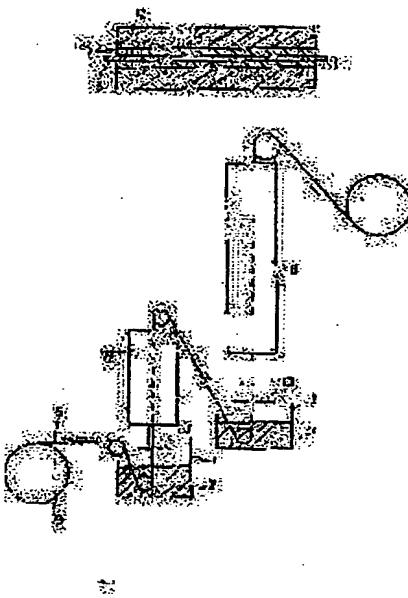
(71) Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD  
(72) Inventor : MATSUI HIDEKI

### (54) PRODUCTION OF SINTERED SUBSTRATE FOR BATTERY.

#### (57) Abstract:

**PURPOSE:** To develop a sintered substrate for an electrode having two-layered porous sintered layers of Ni and having excellent mechanical strength and electrical conductivity by forming two layers of the specifically composed Ni powder-contg. coating layer on an Ni-plated iron plate then sintering the same.

**CONSTITUTION:** A porous conductive core body 5 made of the Ni-plated hoop-like iron plate is passed into a tank 1 cong. the 1st slurry consisting of Ni powder, thickener and water so that the slurry 2 is coated thereon in the stage of producing the porous sintered metallic substrate as an active material holding body for a battery. The thickness of the slurry is controlled by a slit 7 and the slurry is dried in a drying furnace 8 to form the 1st coating layer 9. The core body is then passed through the inside of the 2nd slurry 4 contg. Ni powder, thickener, water and an org. hole making agent consisting of low-boiling hydrocarbon at 0.3W10% of the Ni powder in a tank 3 to coat the core body with the slurry 4 and after the core body is passed through a slit 10 and a drying furnace 11, the coating is sintered at 700W1,100° C. The sintered substrate for the battery having the 1st layer 9 of which the porosity is <85% and the thickness is 5W50% of the entire part and the 2nd layer 12 of which the porosity is >85% is produced.



BEST AVAILABLE COPY

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-23706

⑬ Int. Cl. 4

B 22 F 7/04  
3/22  
H 01 M 4/80

識別記号

厅内整理番号

7511-4K  
7511-4K  
6933-5H

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電池用焼結基板の製造方法

⑯ 特 願 昭59-143769

⑰ 出 願 昭59(1984)7月11日

⑱ 発明者 松井 秀樹 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

⑲ 出願人 三洋電機株式会社 守口市京阪本通2丁目18番地

⑳ 代理人 弁理士 佐野 静夫

## 明細書

1. 発明の名称 電池用焼結基板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 焼結することにより 85% 以下の多孔度を有する金属多孔体となる第1のスラリーを導電芯体に塗着、乾燥して形成した第1の塗着層の表面に、焼結することにより 85% を越える多孔度を有する金属多孔体となる第2のスラリーを塗着、乾燥して第2の塗着層を形成した後、焼結することを特徴とする電池用焼結基板の製造方法。

(2) 前記第1の塗着層の厚みが前記第1及び第2の塗着層の厚みの和の 5% 乃至 50% である特許請求の範囲第(1)項記載の電池用焼結基板の製造方法。

(3) 前記第1のスラリーが水、増粘剤及び金属粉末からなり、前記第2のスラリーが水、増粘剤、金属粉末及び有機質造孔剤からなる特許請求の範囲(1)項または第(2)項記載の電池用焼結基板の製造方法。

(4) 前記第2のスラリーへの有機質造孔剤の添

加量がニッケル粉末の 0.3 重量% 乃至 10 重量% である特許請求の範囲第(3)項記載の電池用電極の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (1) 産業上の利用分野

本発明は電池用電極に活物質保持体として用いられる多孔性金属焼結基板の製造方法に関し、特に内層の多孔度より外層の多孔度が大きい多孔性ニッケル焼結基板の製造方法に関する。

## (2) 従来の技術

一般に電池用電極に活物質保持体として用いられる多孔性ニッケル焼結基板は水、増粘剤、ニッケル粉末を一定比で混合してなるニッケルスラリーを鉄板にニッケルメッキが施された導電芯体に塗着、乾燥し、次いで 700°C 乃至 1100°C の高温で焼結することにより、ニッケル粒子間及びニッケル粒子と導電芯体を結合させて作製されており、その多孔度 80% 前後である。そしてこうして得られたニッケル焼結基板に活物質の塩溶液を含浸し、引き続きアルカリ処理、水洗、乾燥を

行なうといふ一連の工程を数回繰り返して焼結基板内に活物質が保持され電池用電極となる。

この電池用電極に用いられる多孔性焼結基板は、焼結金属からなるマトリックスを有するため、保持される活物質への電気導電性が良く、機械的強度も大きいといふ利点を有している。また活物質の保持量が多孔度に左右されるため、多孔度を増大させて活物質保持量を増し、極板容量をより大きくすることで電池の体積効率を向上させる試みがなされているが、スラリー中の増粘剤による残孔だけでは多孔度の増加にも限界がある。

この焼結基板の多孔度を増加させる方法の1つに特開昭58-66267号公報に於いて提案されるようにスラリー中に有機質造孔剤を添加しておく方法がある。この方法は有機質造孔剤としての10乃至200μの粒径を有する有機高分子樹脂マイクロバルーン、焼結用ニッケル粉末及び有機質バインダーからなるスラリーを導電芯体に塗着、乾燥し、次いで焼結するものであり、焼結の際に有機質造孔剤が分解、除去されて基板中に空

孔を残し多孔度を増加させている。しかしながら、この様にして多孔度を増加させても焼結基板は多孔度が増加するにしたがって強度が減少して行き、第9図に示すように活物質を基板内に充填して充放電を行なった際の極板にハガレが生じるサイクル数は基板の多孔度が85%を越えたくらいうち急に短くなっている。これは基板中での焼結ニッケルの不均一分布が生じ易くなり、また焼結ニッケルが従来の基板に比べて減少していることから焼結ニッケルと導電芯体との密着性が悪化するからであり、電池作製時あるいは電池作製後に導電芯体から焼結ニッケルからなる層が剝離してシートを起したり、脱落して極板容量の減少を起すことによると、極板の機械的強度並びに電気導電性の劣化が生じ電池性能が低下する欠点があつた。

#### (1) 発明が解決しようとする問題点

本発明の解決しようとする問題点は焼結基板の多孔度の増加、特に多孔度を85%以上に増加させたときに生じる焼結ニッケルと導電芯体との密

着性の低下による極板の機械的強度の劣化及び電気伝導性の低下に起因する電池性能の劣化である。

#### (2) 問題点を解決するための手段

本発明は焼結することにより85%以下の多孔度を有する金属多孔体となる第1のスラリーを導電芯体に塗着、乾燥して形成した第1の塗着層の表面に、焼結することにより85%を越える多孔度となる第2のスラリーを塗着、乾燥し第2の塗着層を形成した後にこれらを焼結してなる電池用焼結基板の製造方法である。

#### 効 作 用

焼結基板の導電芯体と接する金属多孔体の多孔度を85%以下とすることにより導電芯体の密着性が向上すると共に、前記85%以下の多孔度を有する金属多孔体の表面に85%を越える多孔度を有する金属多孔体を形成することで85%を越える多孔度を有する金属多孔体の脱落が抑制される。

#### (3) 実 施 例

本発明の実施例を図面を用いて以下に説明する。

第1図は本発明の焼結基板の断面図、第2図は本発明の焼結基板の製造装置の概略的説明図である。図面に於いて(1)は水、増粘剤及びニッケル粉末からなり焼結することで多孔度が約80%となる第1のスラリー(2)を内部に収納した第1スラリー槽、(3)は水、増粘剤、ニッケル粉末及び有機質造孔剤としての低沸点炭化水素を内包した粒径5~50μの樹脂製中空球体(マイクロスフェア- $R=50$ D、松本油脂製)からなり、焼結することで多孔度が約90%となる第2のスラリー(4)を内部に収納した第2スラリー槽であり、鉄板にニッケルメッキが施されたフープ状の多孔性導電芯体(パンチングメタル)(5)は芯体巻き出し部(6)から巻き出されて第1スラリー槽(1)に入り、両面に第1のスラリー(2)が塗着され、次いで第1スラリー槽(1)の上方に配設された第1スリット(7)の間を通過する際に第1のスラリーの塗着厚みを所定値(8)とした後、第1乾燥炉(8)に於いて乾燥されて導電芯体(5)上に第1の塗着層(9)が形成される。こうして作成された第1の塗着層(9)を両面に有する導電芯体

は、引続き第2スラリー(3)、第2スリット(4)及び第2乾燥炉(5)を連続的に通過して、導電芯体(5)に形成された厚さ(t)の第1の塗着層(9)の表面に第2の塗着層(12)が形成された後、巻き取り部(13)に巻き取られる。次いでこうして作成された第1及び第2の塗着層を有する導電芯体は焼結炉(図示しない)に於いて700°C乃至1100°Cの温度で焼結され内層の多孔度が約80%であり外層の多孔度が約90%である完成基板となる。

第3図乃至第5図は前記第2のスラリー(4)中に添加される有機質造孔剤としてのマイクロスフェアF-50Dの添加量を前記第2のスラリー(4)中に添加されるニッケル粉末の2重量%と一定にし、前記第1の塗着層(9)の厚み(t)を変化させたときの焼結基板のハガレ強度、電気抵抗及び多孔度を夫々示す図面であり、ハガレ強度は陽極活物質の含浸率を1.5g/ccとし、0.5C×10且充電、1C放電というサイクル条件で充放電した時の導電芯体からハガレが生じるまでのサイクル数で示している。第3図乃至第5図から第1の塗着層の

厚みが僅かでもあると板の機械的強度は著しく改善され、電気抵抗も減少していることがわかる。第1の塗着層の厚み(t)が第1及び第2の塗着層の厚みの和(T)の5%以上になると板のハガレ強度は向上し、特に10%以上になると従来の多孔度80%の焼結基板と同等の強度を有するようになっている。

第6図乃至第8図は前記第1の塗着層(9)の厚みをt=0.1Tと一定にし、前記第2のスラリー(4)へのマイクロスフェアF-50Dの添加量を前記第2のスラリー(4)中に添加されるニッケル粉末の0.3乃至10重量%の間で変化させたときの焼結基板のハガレ強度、電気抵抗及び多孔度を夫々示す図面である。第6図乃至第8図から有機質造孔剤としてのマイクロスフェアF-50Dの添加量をニッケル粉末の0.3乃至10重量%の間で変化させても前記第1の塗着層を焼結してなる内層の効果は大きく、ハガレ強度の劣化が少なく、抵抗の増加も少ないことがわかる。

尚、前記第2のスラリーへの有機質造孔剤の添

加量はニッケル粉末の0.3重量%未満では多孔度の増加が得られず、10.0重量%を越えると機械的強度が極端に劣化するため有機質造孔剤の添加量はニッケル粉末の0.3重量%乃至10.0重量%が適しており、また第1の塗着層の厚みは前述した如く第1及び第2の塗着層の厚みの和の5%以上にすることで板のハガレ強度を増加させることができると可能であるが、基板の多孔度を増加させるために前記第1の塗着層の厚みは第1及び第2の塗着層の厚みの和の50%以下にすることが望ましい。

#### (1) 発明の効果

本発明の電池用焼結基板の製造方法は焼結することにより85%以下の多孔度の金属多孔体となる第1のスラリーを導電芯体に塗着、乾燥して形成した第1の塗着層の表面に、焼結することにより85%を越える多孔度を有する金属多孔体となる第2のスラリーを塗着、乾燥して第2の塗着層を形成した後、焼結するものであるから、導電芯体の表面に密着性の良好な多孔度85%以上の金属多孔体が形成されるため導電芯体から金属多孔

体が剥離脱落することが抑制され、また導電芯体との密着性の悪い85%を越える多孔度を有する金属多孔体が、多孔度85%以下の金属多孔体の表面に形成されるため、85%を越える多孔度を有する金属多孔体は前記多孔度85%以下の金属多孔体に密着して剥離、脱落することが抑えられ、焼結基板の機械的強度及び電気伝導性を維持した状態で多孔度を増加することが可能となり、活物質をより沢山充填することで電池の体積効率を向上させることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による焼結基板の断面図、第2図は本発明による焼結基板の製造装置の概略的説明図、第3図、第4図及び第5図は造孔剤の添加量を一定として第1の塗着層の厚みを変化させたときの板のハガレ強度、電気抵抗及び多孔度を夫々示す図面、第6図、第7図及び第8図は第1の塗着層の厚みを一定とし造孔剤の添加量を変化させたときの板のハガレ強度、電気抵抗及び多孔度を夫々示す図面、第9図は基板の多孔度とハガレ強

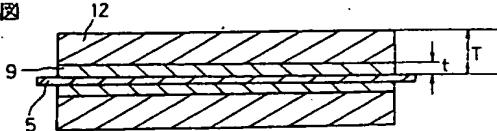
度の関係を示す図面である。

(5) ……導電芯体、(2) ……第1のスラリー、(9)…  
…第1の塗着層、(4) ……第2のスラリー、(12)…  
…第2の塗着層、(8) ……第1の乾燥炉、(11)… ……第2  
の乾燥炉。

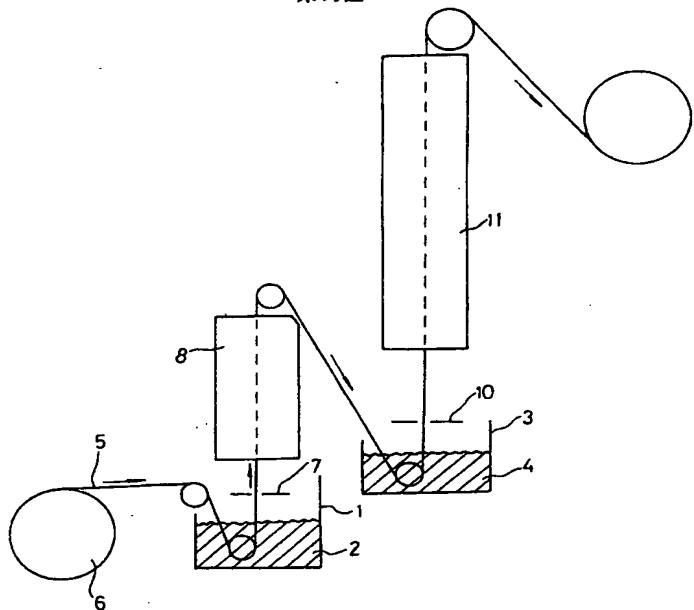
出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 佐野 静夫

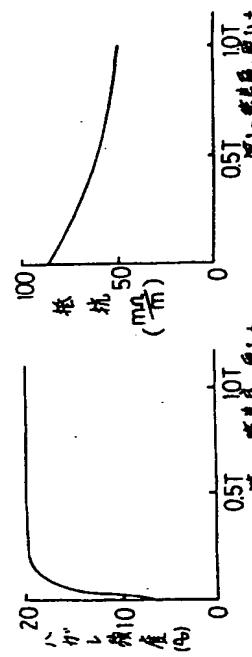
第1図



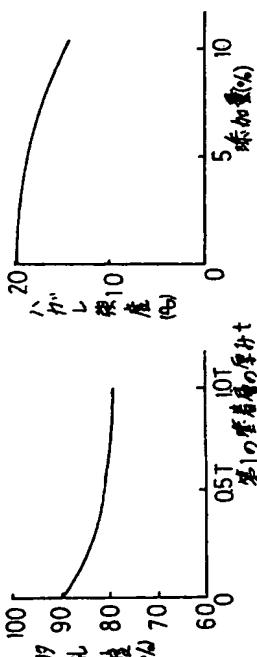
第2図



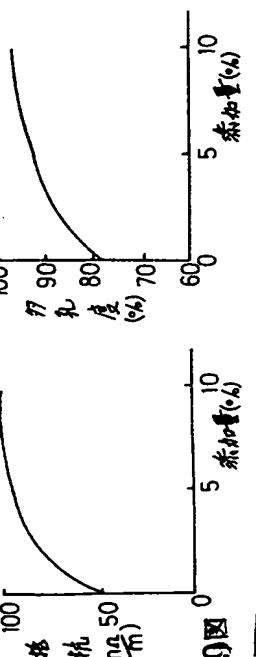
第3図



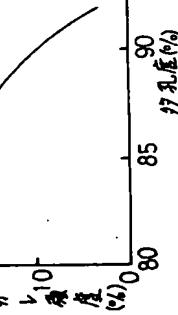
第4図



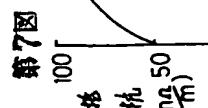
第5図



第6図



第7図



第8図

